

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ковалевой Евгении Андреевны «Исследование контактных взаимодействий в интерфейсах на основе некоторых 0D и 1D нанообъектов и ферромагнитных материалов методами квантовой химии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

В диссертационной работе Ковалевой Е.А. выполнено детальное теоретическое исследование свойств углеродных наноструктур и их аналогов, фуллерена, углеродных и BN нанотрубок, модифицированных взаимодействием с поверхностью ферромагнитных материалов. Потенциально данные композитные материалы необходимы для создания эффективных спиновых клапанов выступающих в качестве базовых элементов перспективного будущего современной наноэлектроники. Кроме того в работе рассмотрена роль контактных взаимодействий в модификации механизма формирования тонкопленочных покрытий благородных металлов. Обе стороны данного диссертационного исследования представляются решениями актуальных научных проблем.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

В первой главе диссертации рассматривается современное состояние исследований по заявленной проблематике диссертационной работы. На основании критического анализа уже опубликованных исследований сделано убедительное обоснование выбора объектов исследования данной диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию теоретических методов и подходов, использованных при выполнении данного диссертационного исследования. При этом четко указываются все последние основные достижения для

21.03.2017 г.

356-03/6215-93

каждого из рассмотренных теоретических приближений. По ходу изложения материала второй главы обосновывается адекватность теоретических моделей выполненного в работе исследования, доказываемся оптимальность выбора использованных в работе квантово-химических схем и приближений.

В третьей главе диссертации рассмотрены наноккомпозиты на основе углеродных и BN нанотрубок и ферромагнитных поверхностей никеля и кобальта. При этом для сопоставления результатов, полученных для проводящих и полупроводниковых УНТ, рассмотрены нанотрубки различной хиральности: (10,0), (9,0) (конфигурация «зигзаг») и (5,5) (конфигурация «кресло»). Также рассматриваются интерфейсы фуллерена C_{60} с поверхностью железа $Fe(001)$. Определены наиболее выгодные конфигурации интерфейсов, исследованы закономерности распределения спиновой плотности.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена моделированию интерфейсов углеродных нанотрубок хиральности (9,0) и (5,5) и фуллерена C_{60} с поверхностями $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Показана определяющая роль атомов поверхностного слоя $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в формировании спиновой поляризации углеродных нанотрубок. Как и для случае наноккомпозитов $C_{60}/Fe(001)$, для различных конфигураций интерфейса $C_{60}/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ устанавливается сопоставимость стабильности большого числа интерфейсных геометрических конфигураций.

В пятой главе диссертации рассматривается процесс разложения комплексного соединения $Ir(acetylacetonato)(CO)_2$. Приведено сопоставление результатов, полученных для изолированной молекулы и для молекулы, адсорбированной на поверхности $Fe(001)$. Продемонстрировано отсутствие потенциального барьера на первой стадии процесса в случае разложения на подложке. Приведены данные, в том числе литературные, в пользу миграции продуктов разложения комплексного соединения по поверхности железа с последующей десорбцией в форме оксида углерода (I) и ацетилацетона.

Достоверность результатов данного диссертационного исследования обеспечивается адекватным подбором методов расчета в зависимости от состава нанокompозитных материалов, использованием эмпирической коррекции ван-дер-ваальсова взаимодействия и GGA+U метода для расчета систем с сильными электронными корреляциями, а также сопоставлением полученных результатов с уже имеющимися данными.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в зарубежных журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, доложены на ряде конференций международного уровня.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые изучено влияние расположения фуллерена на ферромагнитной подложке на величину спиновой поляризации. Показано, что барьеры перехода между конфигурациями достаточно низкие. Установлены закономерности распределения спиновой плотности в углеродных и BN нанотрубках при контакте с ферромагнитными металлами. Предложен механизм разложения $\text{Ir}(\text{acetylacetonato})(\text{CO})_2$ на поверхности железа в ходе MOCVD процесса.

Диссертационная работа, безусловно, имеет практическую значимость, которая заключается в теоретическом предсказании свойств композитов, которые могут послужить основой для создания спиновых клапанов и тонкопленочных покрытий иридия.

К работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. При анализе расчетов интерфейсов с нанотрубками следовало бы обсуждать не только первичные энергии связи для рассчитанных суперячеек но и энергии нормированные по длине нанотрубки. Такого обсуждения не приводится и вследствие этого затруднено понимание интенсивности взаимодействия.
2. В главе 4 при обсуждении интерфейсов углеродных нанотрубок и LSMO(001) говорится о наличии слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия. Каким образом взаимодействие такого рода

оказывается способным приводить к значительной деформации нанотрубок. Возможно ли было подобрать большую суперячейку обеспечивающую меньшую деформацию нанотрубок?

3. В работе отсутствует прямое сопоставление результатов, полученных в ходе теоретического моделирования интерфейсов поверхностей кобальта и никеля с нанотрубками хиральности «кресло» и «зигзаг».
4. В диссертации несколько раз утверждается, что расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и при этом указываются литературные источники 1992 - 1993 годов (раздел 3.1, стр. 44; раздел 3.2, стр. 60; раздел 4.1, стр. 73; раздел 5.2, стр. 98) Однако данный функционал был предложен только в 1996 году. С каким функционалом выполнялись расчеты на самом деле?
5. В разделе 3.1.3 говорится о значительной деформации нанотрубок при их взаимодействии с Ni(111) и Co(0001). Однако ни каких данных математического представления деформации не приводится. При обсуждении взаимодействие фуллерена с поверхностью Fe(100) не приводится никаких данных о расстояниях между фуллереном и Fe(100).
6. В тексте на стр. 46 утверждается, что в Табл. 1 приводятся данные о длинах связей для нанотрубок на Ni(111) и Co(0001) . В реальности в Табл. 1 длин связей не приводится.
7. Неверная подпись к Рис. 2 (стр. 35) - псевдофункции названы псевдопотенциалами.

Сделанные замечания носят технический и рекомендательно-дискуссионный характер. Они не снижают общей положительной оценки данной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне. В работе решена задача надежного последовательного определения роли контактов ферромагнитного субстрата и разнотипных углеродных и BN 1D

наноструктур, а также углеродных 0D наноструктур, в формировании их базовых для спинтроники характеристик. Полученные результаты являются новыми и оригинальными. Диссертационная работа Ковалевой Е.А. является самостоятельным, законченным исследованием имеющим существенное значение для раздела “физика конденсированного состояния”, связанного с поиском новых материалов для спинтроники. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Уровень изложения диссертации, совокупность представленных оригинальных результатов и сформулированных выводов удовлетворяют требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник, лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук -обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", д.х.н.

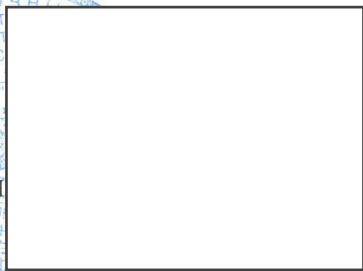
 В.А. Наслузов

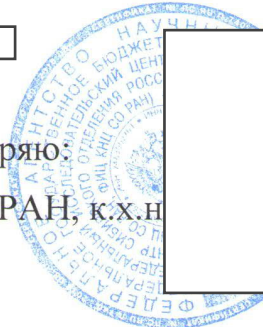
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24
Р.т. (391)2051954

20.03.2017 г.

E-mail: v 

Подпись В.А. Наслузова заверяю:
ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.

 Е.А. Шор



СПИСОК
опубликованных научных и учебно-методических работ
Владимира Алексеевича Наслузова
за последние 5 лет

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1	Cationic zinc species in ZSM-5 zeolites: structure and stability from embedded cluster modeling	статья	Soft Mater. - 2012. - V. 10, № 1-3. - P. 216–234.	Aleksandrov H.A., Ivanova Shor E.A., Shor A.M., Vayssilov G.N., Rösch N.
2	Reverse hydrogen spillover on and hydrogenation of supported metal clusters: Insights from computational model studies	статья	Physical Chemistry Chemical Physics – 2012. – V. 14, № 17. – P. 5879-5890.	Vayssilov G.N., Petrova G.P., Sho E.A.I., Petkov P.S., Rösch N.
3	XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag ₃ AuS ₂	статья	Journal of Alloys and Compounds – 2014. – V. 617 № 25. – P. 314–321.	Mikhlin Y.L., Romanchenko A.S., Shor A.M., Pal'Yanova G.A.
4	Interaction of silica-supported small silver clusters with molecular oxygen. A computational study	статья	Surf. Sci. 2014. V. 630. P. 265–272.	Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., Bukhtiyarov V.I., Rösch N.
5	Trinuclear tantalum clusters grafted to hydroxylated silica surfaces: A density-functional embedded-cluster study	статья	Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 5. P. 631–639.	Parker S.M., Genest A., Shor A.M., Ivanova-Shor E.A., Rösch N.
6	A quantum chemical study of the effect of phosphine ligand on the structure of the Mn and Fe vinylidene binuclear complex	статья	J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57, № 2. P. 267–274.	Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Rubailo A.I.
7	Density Functional	статья	Journal of Siberian	K. M. Neyman, A.

	Calculation of Dioxygen Adsorption at Complexes of Ceria Nanoparticle with Atoms, Trimers and Tetramers of Silver		Federal University. Chemistry. 2016. Vol. 3. P. 281–295.	M. Shor, S. S. Laletina, E. A. Ivanova-Shor.
8	Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS ₂): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies	статья	Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 4. P. 2749–2759.	Mikhlin Y., Romanchenko A., Tomashevich Y., Shor A., Félix R.

В.А. Наслузов

Подпись В.А. Наслузова заверяю:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.



Е.А. Шор